


FERROMAGNETIC COPOLYMER AND PRODUCTION OF THIN FILM THEREFROM

Patent number: JP4311711
Publication date: 1992-11-04
Inventor: TSUTSUMI KENTARO; KOMORIYA HARUHIKO
Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD
Classification:
- **International:** C08F214/22; C08F214/26; C08J5/18; C08L27/12;
G02F1/1333; G02F1/136
- **European:** C08J3/09B3; C08J5/18; H01L45/00
Application number: JP19910078998 19910411
Priority number(s): JP19910078998 19910411

Also published as:

 EP0508802 (A1)

Abstract of JP4311711

PURPOSE: To provide a ferromagnetic material having a large residual polarization value and capable of being applied to various display devices, etc. **CONSTITUTION:** A copolymer comprising vinylidene fluoride in an amount of 70-90mol% and trifluoroethylene, as the principal components, and having a mol.wt. of 30000-300000, a Curie point of ≥ 70 deg.C, an enthalpy change of ≥ 24 J/g at the melting point by DSC measurement and an enthalpy change of ≥ 5 J/g at the Curie point. The ferromagnetic thin film is obtained by coating a substrate with 0.1-20wt.% of a solution of the copolymer having the above composition in an ether-based solvent and subsequently baking the solution at 80-160 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-311711

(43) 公開日 平成4年(1992)11月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/22	M K M	7602-4 J		
C 0 8 J 5/18	C E W	9267-4 F		
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	7724-2 K		
1/136	5 1 0	9018-2 K		
// C 0 8 F 214/26	M K P	7602-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-78998

(22) 出願日 平成3年(1991)4月11日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字神宇部5253番地

(72) 発明者 堤 憲太郎

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

(72) 発明者 小森谷治彦

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社東京研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 強誘電性共重合体およびこれからなる薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 残留分極値が大きく、各種表示デバイス等に適用できる強誘電体を得る。

【構成】 フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンを主成分とし、フッ化ビニリデンが70～90モル%の範囲で、分子量が3万～30万、キュリー点が70℃以上、DSC測定による融点のエンタルピー変化が24 J/g以上、キュリー点のエンタルピー変化が5 J/g以上である共重合体およびこの組成の共重合体を0.1～20重量%含むエーテル系溶媒の溶液を基板上の塗布し80～160℃で焼成することにより薄膜強誘電体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンを主成分とし、フッ化ビニリデンが70～90モル%の範囲で、分子量が3万～30万、キュリー点が70℃以上、DSC測定による融点のエンタルピー変化(ΔHm)が24 J/g以上、キュリー点のエンタルピー変化(ΔHc)が5 J/g以上である強誘電性共重合体。

【請求項2】フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンを主成分とし、フッ化ビニリデンが70～90モル%の範囲で、分子量が3万～30万、キュリー点が70℃以上、DSC測定による融点のエンタルピー変化(ΔHm)が24 J/g以上、キュリー点のエンタルピー変化(ΔHc)が5 J/g以上である共重合体を0.1～20重量%含有するエーテル系溶媒の溶液を基板上に塗布したのち80～160℃の範囲で焼成をおこなうことを特徴とする強誘電性共重合薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種表示デバイス等に適用できる強誘電性共重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種表示デバイスには種々の強誘電体を使用されており、セラミックス材料、プラスチック材料等がその用途に応じて用いられている。セラミック材料は、一般に耐熱性に優れるものの大面積の製膜が困難である。一方、プラスチック材料は耐熱性には劣るものの材料によっては容易に大面積の製膜が可能である。

【0003】例えば、ラップトップコンピューターにおいては近年カラー表示化への要望が強く、またその性能の向上が強く望まれており、各画素に薄膜トランジスタ(TFT)や薄膜ダイオードのようなエレメントを配置したアクティブマトリックス方式が開発の主流で、特に薄膜ダイオードを用いる場合にはその大面積化の可能性が期待されている。しかし、この薄膜ダイオードの場合においてもエレメントを大面積の絶縁基板(一般にはガラス基板)上に形成することは容易ではなく、例えば、薄膜ダイオードアクティブマトリックス方式の場合には、一般にはMIM構造(Metal-Insulator-Metal)を有しており、ガラス基板の上に第1電極を配し、その上に強誘電体層として、Ta₂O₅等を用い、その上に第2電極を形成するようにしたものをもっとも一般的である。このTa₂O₅強誘電体層の形成には陽極酸化法が用いられているが、大面積の均一な膜の形成が困難である。この点を改善するために誘電体としてプラスチックを用いる試みがなされているが、誘電特性等の物性、均一な膜形成能等のプラスチックとしての物性等の点で必ずしも満足できる材料がないのが現状である。

【0004】

【問題点を解決するための具体的手段】本発明者らは、

かかる問題点に鑑み鋭意検討の結果本発明に到達したものである。

【0005】すなわち本発明は、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンを主成分とし、フッ化ビニリデンが70～90モル%の範囲で、分子量が3万～30万、キュリー点が70℃以上、DSC測定による融点のエンタルピー変化(ΔHm)が24 J/g以上、キュリー点のエンタルピー変化(ΔHc)が5 J/g以上である強誘電性共重合体およびこの共重合体を0.1～20重量%含有するエーテル系溶媒の溶液を基板上に塗布したのち80～160℃の範囲で焼成をおこなうことにより強誘電性共重合薄膜を製造する方法である。

【0006】本発明の共重合体は、フッ化ビニリデン・トリフルオロエチレンを主成分とするものであるが、その製造においては通常のラジカル重合法を採用でき、その重合形態としては溶液重合、懸濁重合、乳化重合が可能である。かかる重合工程での温度は、ラジカル重合開始剤によるが、通常0～130℃である。溶媒としては例えば水、t-ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶媒、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの飽和炭化水素系溶媒、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのフッ素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、あるいはこれら溶媒を混合した混合系溶媒を用いることができる。前記ラジカル開始剤としては、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートなどのジカーボネート類、またはn-ヘプタフルオロブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエートなどのジアシルパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルキミルパーオキシドなどのアルキルパーオキシド類やAIBN等の通常のラジカル開始剤が使用できる。

【0007】アクティブマトリックス方式液晶表示素子の強誘電体層に要求される重要な物性に残留分極値(P_r)があり、この値が大きいほど素子としての電気特性が良好となる。この残留分極値を大きくするためには共重合体が強誘電性を発現する必要がある、-CF₂-の双極子の協同的な結晶内転移、分子間の-CF₂-同志の適度な相互作用および、β型結晶構造をとることが必要である。

【0008】-CF₂-双極子はフッ化ビニリデンによって発現するものであり、適度の相互作用とβ型結晶の安定性はトリフルオロエチレンの量によって決定される。すなわち、本発明の共重合体においてはフッ化ビニリデンの量が70～90モル%の範囲であることが好ましい。この範囲よりもトリフルオロエチレンの量が少ないとフッ化ビニリデンによるらせん型結晶(α型)が増

え強誘電性が消失してしまう。またこの範囲よりも多いと分子間の相互作用が低下し常温で常誘電性を示すかあるいは、強誘電転移が2次的になり本発明に必要な強誘電性が得られない。

【0009】本発明の共重合体の分子量は3万～30万の範囲が好ましく、この範囲未満では基板等との密着性が悪くなり、剥離やひび割れが生じる。またこの範囲を越えると溶媒に難溶となり、薄膜形成をおこなう場合には好ましくない。

【0010】本発明の共重合体のキュリー点は70℃以上であり、この範囲未満では強誘電性の発現が不十分である。また、本発明の共重合体はDSC測定による融点のエンタルピー変化(ΔH_m)が24 J/g以上でキュリー点のエンタルピー変化(ΔH_c)が5 J/g以上である。 ΔH_m がこの値未満では結晶化度が十分ではなく、 ΔH_c がこの値未満では強誘電性の発現が十分ではなく分子間相互作用が適切になされないものとなり、いずれも残留分極値を高くすることができないものである。

【0011】本発明の強誘電体は一般には薄膜として使用するものであり、主としてスピンコートによって形成される。この場合、二次元的な膜になるため結晶の成長方向が制限されてしまうため所望の強誘電性を得ようとした場合、その製膜条件が重要な因子となる。

【0012】本発明の組成のごとき共重合体の有機溶剤溶液を得る場合、通常はケトン系の有機溶剤を用いるものであるが、ケトン系溶剤を用いた場合には、目視では均一な膜形成がなされているように見えるものの、ミクロ的には海島(無数の島の集合体様)が確認されるものであり、この海島は加熱処理によりさらに拡大するものである。このような状態になると結晶化度が上がらないばかりでなく素子とした場合に電場の印加が不均一となってしまう電気特性に悪影響を与えるものである。海島の形成が抑制された均一な膜を形成するためには用いる溶媒が非常に重要であり、エーテル系溶媒、特にジオキサンを用いた場合には、かかる目的を達成することができる。

【0013】フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン系共重合体のエーテル系溶媒溶液の共重合体濃度としては、0.1～20重量%の範囲が好ましい。この範囲未満では分子量にもよるがコーティングの際に膜厚が小さくなってしまふ。また、この範囲を越えると膜厚にムラが生じる。

【0014】塗膜形成方法は特に限定されないが、大面積に均一な膜形成をおこなうためには、スピンコート法が最も好ましい。このようにして誘電体層塗膜を形成したのち低温度状態で乾燥し、溶媒を完全に除去したのち、80～160℃の範囲で焼成をおこない、強誘電体層を緻密、結晶化させる。この範囲よりも高温で焼成を

おこなうと膜の融点以上となるため膜の流動が生じるばかりでなく、結晶化が促進されない。またこの温度よりも焼成温度が低いと強誘電転移点以下での焼成となり、結晶成長に時間がかかるため好ましくない。

【0015】本発明においては、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレン以外にもその目的物性を損なわない範囲で他の成分を共重合することができる。例えば、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン等のフルオロオレフィンやヘキサフルオロアセトン等のフルオロケトンが使用できる。これらの成分の添加は強誘電性は低下する方向に働くが、膜の結晶性や基板や電極との密着性を改善することができ、有用である。

【0016】これらの添加成分の量は、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの合計量に対して10モル%の範囲までが好ましい。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1～6、比較例1～4

内容積11のオートクレーブに1,1,2-トリクロロ1,2,2-トリフルオロエタン(フロン113)を600ml仕込み、攪拌をおこないながらオートクレーブ内を窒素置換後、脱気した。この操作を3回繰返したのち、フッ化ビニリデン48g、トリフルオロエチレン29gを仕込み、オートクレーブ内の内温を20℃に調整した。次いで、重合開始剤としてヘプタフルオロブチリックパーオキサイド(HFBP)をフロン113の5重量%溶液として18gを仕込んで反応温度を25±1℃に保ち、20時間攪拌を続けた。反応終了後、残存ガスをバージした。

【0018】オートクレーブから重合物のスラリーを拔出し、固液分離により重合物をケーキ状として得た。このケーキをメタノールにより洗浄、分離後乾燥して共重合体64gを得た。収率は、86%であった。

【0019】この共重合体の組成はフッ化ビニリデン70モル%であり、分子量は $M_n=90,000$ であった。また、同様の方法でVDF組成が65、75、80、85、90、95モル%の共重合体を合成した。共重合比のコントロールはモノマーの仕込比で行い、分子量は反応温度で制御した。反応温度30℃で分子量は30,000、反応温度25℃で分子量は80,000から100,000、反応温度17℃で分子量は300,000であった。これらの共重合体をDSC測定し、融点、キュリー点、 ΔH_m 、 ΔH_c 、残留分極値を求め表1に示した。

【0020】

【表1】

5

6

	組成 (モル%)		分子量 Mn ($\times 10^4$)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	キュリー点 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m J/g	ΔH_c J/g	Pr m^2/m^2
	VDF	TrFE						
実施例1	70	30	8	153	70	24	12	90
" 2	75	25	8	151	90	24	17	102
" 3	80	20	3	148	116	24	19	109
" 4	80	20	9	149	114	24	20	110
" 5	85	15	30	146	140	30	20	110
" 6	90	10	10	152	148	25	5	102
比較例1	95	5	6	159	—	19	—	45
" 2	65	35	10	155	68	24	10	50
" 3	85	15	30	146	139	21	12	72
" 4	80	20	4	148	112	24	3	75

注、分子量はGPCによるスチレン換算値、融点、キュリー点、 ΔH_m 、 ΔH_c はDSCにより測定

【0021】実施例7～9、比較例5、6
実施例1、3、5の共重合体を用い、各種溶剤、各種濃度で共重合体溶液を調製し、スピンコートにより5000rpmでガラス基板上に40秒間塗布し、室温で20分間放置したのち、光学顕微鏡でその塗膜表面を観察し、その海島状態を評価した。また各キュワー温度で焼*

*成し、そののちの海島状態を同様に評価した。また、テープ剥離による基盤目試験で、塗膜の密着性を評価した。この結果を表2に示した。

【0022】

【表2】

	共重合体	溶剤	濃度(%)	海島状態	キュワー温度	時間	キュワー後海島状態	密着性
実施例7	実施例1	ジ・オキサン	10	○	90	1時間	○	100/100
実施例8	実施例3	ジ・オキサン	3	○	140	1時間	○	100/100
実施例9	実施例5	ジ・オキサン	15	○	120	1時間	○	100/100
比較例5	実施例5	アセトン	10	△	120	1時間	×	100/100
比較例6	実施例5	ジ・オキサン	10	○	60	1時間	○	75/100

注、海島状態の欄の○、△、×は次のとおりである。

○：海島状態が認められない
△：わずかに海島状態が認められる
×：海島状態が顕著

【0023】

【発明の効果】本発明の強誘電性共重合体は例えばアクティブマトリックス方式液晶駆動素子等の強誘電体層等

として優れた電気的特性を有しており、大面積にわたり均一な性能を得ることができるものである。

(5)

特開平4-311711

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

C 0 8 L 27:12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)